

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—1971

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 4/48

識別記号

庁内整理番号
2117—5H

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 有機電解質電池

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑯ 特 願 昭56—100266

⑰ 発 明 者 守田彰克

⑱ 出 願 昭56(1981)6月26日

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 藤井隆文

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

㉑ 発 明 者 山浦純一

㉒ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

有機電解質電池

3、特許請求の範囲

(1) 軽金属を活性物質とする負極と、正極、および有機電解質からなり、前記正極が三酸化ビスマスを固溶した酸化第二銅を活性物質とすることを特徴とする有機電解質電池。

(2) 三酸化ビスマスの固溶量が酸化第二銅100重量部に対し2～20重量部である特許請求の範囲第1項記載の有機電解質電池。

3、発明の詳細な説明

本発明は、リチウムで代表される軽金属を負極活性物質とし、正極活性物質として酸化第二銅を用いる有機電解質電池に関し、特にその放電特性を改良することを目的とする。

酸化第二銅(CuO)を正極活性物質とする有機電解質電池、例えばリチウム電池は、酸化第二銅の理論容量が4.26Ah/100と非常に高く、またリチウム負極と組み合わせたときの電圧が1.3～1.5V

であり、従来の水溶液系電池との互換性もある。したがって、最近電子腕時計用電源として有用である。

しかし、この種の用途に用いるには、その放電特性、特に放電初期における電圧特性に問題がある。すなわち、第1図に示したように、放電を開始してから電圧が安定化するまでの放電初期に電圧の落ち込み現象がみられる。電池の電圧を重要視するような腕時計に用いる場合、特に-10℃というようなきびしい条件下では、腕時計の精度などの問題が生じるおそれがある。したがって、酸化第二銅を正極とする電池を腕時計用電源として使用するためには、放電初期における電圧特性を改良する必要がある。

放電初期における電圧の落ち込み現象が起こる原因は、CuOの固有抵抗が高いことや、正極表面と電解液が十分なじんではないことによるものであるが、放電が進行するに従って、放電生成物として銅が生成し、正極の電気抵抗が徐々に低下するとともに正極と電解液とのなじみが良くなり、

一度落ち込んだ電圧が徐々に回復し安定化する。

前記電圧特性の改良として、さらに正極の電気伝導性を高めるために、黒鉛などの導電材を増大させたり、あるいは銅粉末などの金属粉末を混合したりする試みがある。しかし、これらはいずれも、電気容量を小さくすることになり、しかも、放電初期における電圧の落ち込みを除去するまでには至っていない。

本発明者らは、CuOよりも高い放電電圧を示す正極材料である三酸化ビスマス Bi_2O_3 をCuOに固溶することによって、前記のような放電初期における電圧特性を改良することに成功した。

CuOに Bi_2O_3 を固溶するには、両者の混合物を酸素、空気などの酸素を含む雰囲気中において、 $600\sim 850^\circ\text{C}$ の温度で1～3時間熱処理することによって行われる。

以下、本発明を実施例により説明する。

CuOに各種の割合で Bi_2O_3 を混合し、これを空气中において 800°C で3時間熱処理した。冷却後、粉碎して $80\mu\text{m}$ 以下の粒度の粉末にし、こ

5.

特性を示す。また、 \bullet はCuO 100重量部に対して黒鉛を10重量部混合した正極を用いた電池、 f はCuO 100重量部に対し黒鉛と Bi_2O_3 を各々10重量部混合した正極を用いた電池の特性を示す。

CuOに Bi_2O_3 を単に添加した場合の放電カーブ f は、最初に Bi_2O_3 が放電して1.5V程度の電圧を示すが、途中で急激な電圧降下が起こり、続いてCuOの放電が始まる。この際に従来のような電圧の落ち込み現象がみられる。この電圧の落ち込み部では、従来同様電子腕時計用電源としての作動電圧特性に問題がある。

一方、 Bi_2O_3 の添添加量は f の場合と同じであるが、CuOに固溶した場合 \bullet は、従来のように単に混合したものとは放電カーブが異なる。すなわち、従来、最初に Bi_2O_3 が放電した後、急激な電圧降下がおこりCuOの放電が始まり、前述のような電圧の落ち込み現象がみられたが、放電カーブ \bullet ではいわゆる電圧の落ち込み現象という欠点が除去され、円滑に放電が進行し、電圧の平

れに10重量%の黒鉛粉末を混合し、その170mgを成形して正極とした。

第2図は上記の正極を用いた外径 9.5mm 、高さ 2.6mm のボタン形電池を示す。

1は正極で、上記の成形ペレットをニッケルメッキしたステンレス鋼製ケース2へ収納してから、再度加圧してケース2と一体化したものである。3はリチウム負極、4はポリプロピレン製のセパレータ、5はニッケルメッキしたステンレス鋼製封口板、6はポリプロピレン製のガスケットである。

なお、電解液には炭酸プロピレンと1,2-ジメトキシエタンとを1:2の容量比で混合したものに1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解させたものを使用した。

上記の電池を -10°C において、13K Ω の定抵抗放電試験をした際の放電特性を第3図に示す。

第3図において、曲線a, b, c, dはそれぞれCuO 100重量部に対する Bi_2O_3 の固溶量が10, 5, 2, 1重量部の正極を用いた電池の

6.

平坦部に至る。したがって、従来と同様に腕時計に電池を内蔵し、 -10°C で試験しても腕時計は全く問題なかった。

なお、 Bi_2O_3 の固溶量は、CuO 100重量部に対し、1重量部では放電初期における電圧の落ち込み現象がみられるが、2重量部以上になると電圧の落ち込み現象はみられなくなることから、最低2重量部は必要である。また、 Bi_2O_3 はCuOに比べて材料コストが高く、エネルギー密度が劣るので、 Bi_2O_3 の比率が高くなると上記のような不利な問題が生じるので、 Bi_2O_3 の上限値はCuO 100重量部に対し20重量部程度である。

以上のように、本発明はCuOを活物質とする有機電解質電池の放電初期の電圧特性を改良することができる。

4、図面の簡単な説明

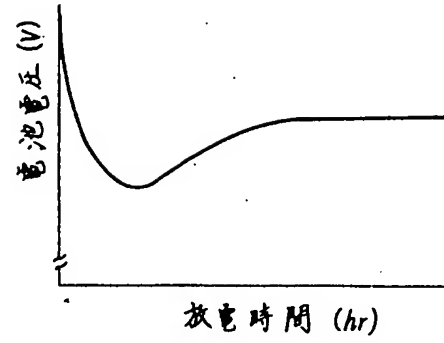
第1図は従来の酸化銅-リチウム電池の放電初期の電圧変化を示す図、第2図は実施例のボタン形電池の要部を欠続した側面図、第3図は放電特

性を比較した図である。

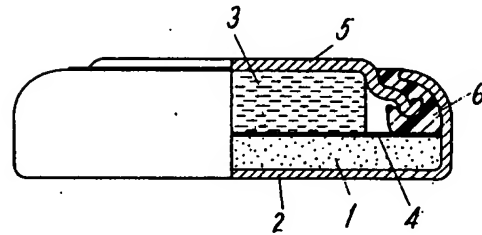
第 1 図

1 正極、3 負極、4 セパレータ。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名



第 2 図



第 3 図

